

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 220/12, C09J 133/08, B32B 27/30 // (C08F 220/12, 220:18, 220:14)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23656 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juni 1998 (04.06.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06424</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1997 (18.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 49 383.8 29. November 1996 (29.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): DAMES, Burkhardt [DE/DE]; Apostelstrasse 29, D-56567 Neuwied (DE). SCHUMACHER, Karl-Heinz [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, D-67433 Neustadt (DE). BARWICH, Jürgen [DE/DE]; Triftbrunnenweg 42b, D-67434 Neustadt (DE). FRICKE, Hans-Joachim [DE/DE]; An Herrgottsacker 2a, D-67246 Dirmstein (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: LAMINATION ADHESIVES</p> <p>(54) Bezeichnung: KASCHIERKLEBSTOFFE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Polymer composed of 5 – 95 wt% of a mixture of at least one C₂–C₄alkyl acrylate and at least one C₆–C₁₂ alkyl acrylate (monomers a); 5 – 30 wt% ethylenically unsaturated compounds with a glass transition temperature above 0 °C which, apart from the ethylenically unsaturated group, have no further functional groups (monomers b); 0 – 10 wt% ethylenically unsaturated compounds with at least one acid group or acid anhydride group (monomers c); and 0 – 60 wt% of additional ethylenically unsaturated compounds (monomers d). The indications of weight are given with reference to the emulsion polymer.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Polymerisat aufgebaut aus: 5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens einem C₂–C₄–Alkyl–acrylat und mindestens einem C₆ bis C₁₂ Alkyl–acrylat (Monomere a), 5 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0 °C, welche, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten Gruppe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Monomere b), 0 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens einer Säure- oder Säureanhydridgruppe (Monomere c) und 0 bis 60 Gew.-% weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere d), wobei die Gewichtsangaben auf das Emulsionspolymerisat bezogen sind.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Kaschierklebstoffe**Beschreibung**

5

Die Erfindung betrifft Polymerisate aufgebaut aus

5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylacrylat und mindestens einem 10 C₆- bis C₁₂-Alkylacrylat (Monomere a),

5 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, welche, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten 15 Gruppe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Monomere b)

0 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens einer Säure- oder Säureanhydridgruppe 20 (Monomere C) und

0 bis 60 Gew.-% weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere d),

25 wobei die Gewichtsangaben auf das Polymerisat bezogen sind.

Des Weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der Polymerisate als Klebstoffe, insbesondere als Kaschierklebstoffe, d.h. zur Herstellung von Laminaten.

30

Die Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen als Klebstoffe für die Herstellung von Laminaten, d.h. als Kaschierklebstoffe ist z.B. aus EP-A-6 224 34 oder WO 92/122 13 bekannt.

35 An Kaschierklebstoffe werden in der Praxis eine Vielzahl von unterschiedlichen Anforderungen gestellt. Z.B. ist gewünscht, daß Kaschierklebstoffe universell einsetzbar sind, d.h. sie sollen sich gleichermaßen für die Verklebung von unterschiedlichen Polymerfolien, z.B. aus Polyethylen (PE), orientiertem Propylen 40 (OPP), Polyamid (PA) oder Polyethylenterephthalat (PETP) miteinander und auch für Verklebung von Polymerfolien mit Papier oder insbesondere auch mit Aluminiumfolien oder metallisierten Polymerfolien eignen.

45

Die Kaschierklebstoffe sollen zu Substraten eine gute Haftung aufweisen und nach der Kaschierung eine hohe Festigkeit der erhaltenen Laminate (Folienverbunde) bewirken.

5 Da die Folienverbunde oft transparent sind, müssen die Kaschierklebstoffe auch frei sein von feinem Koagulat sowie alterungs-, lichtbeständig und schaumarm sein.

Die Verarbeitung in den Kaschieranlagen setzt eine hohe Scher-
10 stabilität und gute Fließeigenschaften voraus. Darüberhinaus sind zur Vermeidung von Lösemittelabfällen und -emissionen grundsätzlich wässrige Systeme gewünscht.

Insbesondere gewünscht ist eine hohe Sofortfestigkeit der hergestellten Verbunde. Eine hohe Sofortfestigkeit (Schälfestigkeit, gemessen unmittelbar nach der Herstellung des Verbundes) bietet den Vorteil, daß der Folienverbund rasch weiterverarbeitet werden kann. Diese Weiterverarbeitung kann die Herstellung eines Tripelverbundes ausgehend vom Zweifachverbund sein oder die weitere
20 Konfektionierung des Verbundes (Schneiden, Stanzen, Falten, Siegeln).

Die bisher bekannten wässrigen Polymerdispersionen erfüllen die an Kaschierklebstoffe gestellten Anforderungen noch nicht in ausreichendem Maße. Insbesondere ist die Sofortfestigkeit der Folienverbunde zu niedrig.

Demgemäß wurde das oben definierte Polymerisat und die Verwendung des Polymerisats bzw. der wässrigen Dispersion des Polymerisats
30 als Klebstoff für die Herstellung von Laminaten, d.h. als Kaschierklebstoff gefunden.

Das erfindungsgemäße Polymerisat ist aus den eingangs definierten Monomeren a) bis d) aufgebaut.

35 Bei den Monomeren a) handelt es sich um ein Gemisch aus mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylacrylat und mindestens einem C₆-C₁₂ Alkylacrylat.

40 Als C₂- bis C₄-Alkylacrylat ist insbesondere n-Butylacrylat und Ethylacrylat zu nennen. Besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat.

Als C₆- bis C₁₂-Alkylacrylat kommen z.B. n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl, Decyl- oder Dodecylacrylat in Betracht.

45 Bevorzugt sind C₈-Alkylacrylate, insbesondere 2-Ethylhexylacrylat.

Der Anteil des C₂- bis C₄-Alkylacrylats beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 75 und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% und der Anteil der C₆-C₁₂ Alkylacrylate beträgt vorzugsweise 90 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 80 und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf die Gesamtmenge der Monomeren a) bezogen sind.

Monomere a) haben eine Glasübergangstemperatur unterhalb 0°C.

Bei Monomeren b) handelt es sich um Monomere, welche neben der ethylenisch ungesättigten Gruppe keine weitere funktionelle Gruppe, d.h. keine Hydroxy-, Säure-, Säureanhydrid-, Nitro-, oder primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder Epoxygruppen enthalten. Monomere b), d.h. die Homopolymere der Monomeren b), haben eine Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, vorzugsweise oberhalb 15°C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

Als Monomere b) zu nennen sind z.B. C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrile, Vinylhalogenide, sofern sie die oben angegebene Glasübergangstemperatur haben.

Geeignete (Meth)acrylsäurealkylester sind insbesondere Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylmethacrylat und tertiär-Butylacrylat.

Bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat und Butylmethacrylat.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α - und p -Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

4

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

5 Monomere c) sind z.B. ethylenisch ungesättigte Monomere mit Carbonsäuregruppen wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Säureanhydride oder Halbester, wie Maleinsäure-anhydrid oder Maleinsäure- bzw. Fumarsäurehalbester im Polymer enthalten sein. Monomere mit Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppen 10 sind keine zwingenden Bestandteile des erfindungsgemäßen Polymerisats.

Weitere Monomere d) können beliebiger Art sein. Bevorzugt genannt seien z.B. C₁- bis C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate oder unter 15 Monomere b) aufgeführte Monomere mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C.

Das erfindungsgemäße Polymerisat besteht vorzugsweise aus

20 65 bis 95 Gew.-% Monomere a)
5 bis 25 Gew.-% Monomere b)
0 bis 10 Gew.-% Monomere c)
0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

25 und besonders bevorzugt aus

65 bis 92,5 Gew.-% Monomere a)
5 bis 25 Gew.-% Monomere b)
2,5 bis 10 Gew.-% Monomere c)
30 0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint 35 temperature") bestimmen.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt bevorzugt unter 60°C, insbesondere beträgt sie -50 bis +60°C, besonders bevorzugt -30 bis +40°C und ganz besonders bevorzugt -30 bis +20°C.

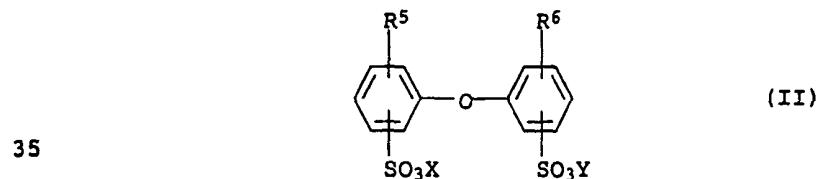
40 Die Herstellung des Polymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

45 Die Herstellung kann jedoch z.B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

5 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vor-
10 zugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten
15 miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest; C₈-
20 bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkyl-estern der Sulfobbernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von
25 ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen
30 Formel II



worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetall-
40 ionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R⁵, R⁶ lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R⁵ und R⁶ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei
45 Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R⁵ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R⁶ Wasserstoff oder R⁵ ist. Häufig werden

6

technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

5 Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1, Emulan® 10 NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 15 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, 20 z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-, 25 Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme.

25 Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischem Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

30 Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponent handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natrium- 35 hydrogensulfit, Alkalosalze der Dischwefligen Säure wie Natrium-disulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metall- 40 verbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen-(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natrium- 45 disulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch

Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene 15 Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z.B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethanol, Mercaptopropyltrimethoxsilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser Regler kann im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Verbundfolienkaschierung insbesondere 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren betragen. Im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung ist die Mitverwendung eines Reglers weniger bevorzugt. Die Regler enthalten keine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte 30 Gruppe. Die Regler bewirken einen Abbruch der Polymerisationskette und werden daher endständig an die Polymerketten gebunden.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl 35 nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. 40 Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren 45 in reiner oder in emulgiert Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisations-

zone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z.B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

15

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

20 Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen 25 des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Fest- 30 stoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger 35 Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/ 40 neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Das erfindungsgemäße Polymerisat kann als Klebstoff, z.B. Haftklebstoffe verwendet werden. Bevorzugt wird das Polymerisat in 45 Form seiner wäßrigen Dispersion verwendet.

Die erfindungsgemäße Dispersion eignet sich insbesondere als Kaschierklebstoff zum Verkleben von großflächigen Substraten, d.h. zur Herstellung von Laminaten.

5 Der Dispersion kann für die Verwendung als Klebstoff, insbesondere Kaschierklebstoff weitere übliche Zusatzstoffe, z.B. Netzmittel, Verdicker, Schutzkolloide, Lichtschutz-Stabilisatoren, Biozide enthalten.

10 Das erfindungsgemäße Polymerisat bzw. die Dispersion benötigt nicht den Zusatz von weichmachenden Harzen (Tackifiern) von Weichmachern und auch nicht den Zusatz von Vernetzern, sonstigen Reaktivkomponenten oder Mischungskomponenten um die gewünschten Eigenschaften bei der Verwendung als Klebstoff zu erreichen.

15 Bei der Verwendung als Kaschierklebstoff wird die erfindungsgemäße Dispersion auf die großflächigen Substrate vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 7 g/m² z.B. durch Rakeln, Streichen etc. aufgetragen.

20 Nach kurzer Zeit zur Ablüftung der Dispersionswasser (vorzugsweise nach 1 bis 60 Sekunden) kann die das beschichtete Substrat dann mit einem zweiten Substrat kaschiert werden, wobei die Temperatur z.B. 20 bis 200, vorzugsweise 20 bis 70°C und der 25 Druck z.B. 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 N/m² betragen kann.

Als Substrate eignen sich z.B. Polymerfolien, insbesondere aus Polyethylen, orientiertem Polypropylen, Polyamid, Polyethylen-terephthalat, Polyacetat, Zellglas, mit Metall (z.B. Aluminium 30 beschichtete (bedampfte) Polymerfolien (kurz: metallisierte Folien) oder auch Papier, Karton oder Metallfolien, insbesondere aus Aluminium. Die genannten Folien können auch z.B. mit Druckfarben bedruckt sein.

35 Das erfindungsgemäße Polymerisat bzw. die Dispersion kann als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung und bevorzugt als Klebstoff für die Verbundfolienkaschierung verwendet werden.

Bei der Glanzfolienkaschierung werden Papier oder Karton mit 40 transparenten Polymerfolien verklebt.

Bei der Verbundfolienkaschierung können die obengenannten Substrate (jedoch kein Papier oder Karton) miteinander verklebt werden. Unterschiedliche Polymerfolien können z.B. miteinander 45 verklebt werden. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Ver-

10

klebung von Polymerfolien mit Metallfolien, z.B. Aluminium, oder metallisierten Folien erzielt.

Es ist ein Vorteil der Erfindung, daß unterschiedlichste
5 Substrate miteinander verklebt, d.h. kaschiert werden können,
wobei die erfindungsgemäße Dispersion eine gute Haftung an den
Substraten aufweist und eine hohe Festigkeit des verklebten Ver-
bundes bewirkt. Insbesondere ist die Sofortfestigkeit sehr hoch,
wodurch z.B. eine schnelle Weiterverarbeitung ermöglicht wird.

10

Beispiele

I Herstellung von Emulsionspolymerisaten

15 Die Herstellung erfolgte gemäß folgender allgemeinen Vorschrift:

Die Vorlage (Zusammensetzung s. Tabelle 1) wurde auf 85°C (Innen-
temperatur) aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1 und Zulauf 2 ge-
startet.

20

Zulauf 2 bestand aus 3,0 g Natriumperoxodisulfat (Initiator) in
39,9 g Wasser

Zulauf 1 enthielt die emulgierte Monomerenmischung. Die Zusam-
25 msetzung des Zulaufs 2 ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Zulauf 1 wurde in 3 h zudosiert. 20 % des Zulauf 2 wurde in
10 min, der Rest in 2 h 50 min (Fahrweise 1) oder in 3 h 20 min
(Fahrweise 2) zugegeben. Nach Ende der Zuläufe wurde bei 85°C eine
30 halbe Stunde auspolymerisiert.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Emulsionspolymerivate 1 bis 13
ist in Tabelle 2 angegeben.

35

40

45

Tabelle 1:
Zusammensetzung der Vorlage und des Zulauf 1

Vorlage			Zulauf 1									
	H ₂ O [g]	Styrolsaat 10% in Wasser [g]	Styrolsaat 33% in Wasser [g]	H ₂ O [g]	NTS 15% in Wasser [g]	IRA 60% in Wasser [g]	DOW 45% in Wasser [g]	Ar. 15% in Wasser [g]	t-DMK 100% [g]	DVB 100% [g]	Monomere 100% [g]	Fahr- weise
1	312	5		450	13,3	6,7	14,4	2	1	1000	1	
2	312	5		449,2	13,3	6,7	14,4	2		1000	1	
3	312	5		448,2	13,3	6,7	14,4	2,5		1000	1	
4	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4	1,8		1000	1	
5	317,5	5		447,8	13,3	6,7	14,4	2		1000	1	
6	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4	1,8		1000	1	
7	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4	1,8		1000	1	
8	317,5	5		418,6		6,7	14,4	53,3	1,8	1000	1	
9	317,5	5		447,4	13,3	6,7	14,4	1,8		1000	1	
10	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4	1,8		1000	1	
11	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4	0,22		1000	1	
12	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4	0,22		1000	1	
13	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4	0,22		1000	1	

Abkürzungen

NTS: Natriumlaurylsulfat
IRA: Lumitren IRA
Ar.: Arylsulfonat

t-DMK: t-Dodecylmercaptan
DVB: Divinylbenzol

12

Tabelle 2:
Zusammensetzung der Emulsionspolymerisate in Gew.-%

	AS	IS	GMA	HEA	BA	MA	MMA	EHA	S
1	3				56	5	8	28	
2	3		0,5	0,5	51	10	7	28	
3	3				56		8	28	5
4	3				56	10	28	3	
5	3				51		33	13	
6	3				46		38	13	
7	3				43		41	13	
8	3				46		38	13	
9	3				46	13	38		
10	3				51		33	13	
11	3				51		33	13	
12*	3				-		84	13	
13*	3				84		-	13	

Abkürzungen

AS:	Acrylsäure	MA:	Methylacrylat
IS:	Ithaconsäure	MMA:	Methylmethacrylat
GMA:	Glycidylmethacrylat	EHA:	Ethylhexylacrylat
HEA:	2-Hydroxyethylacrylat	S:	Styrol
BA:	n-Butylacrylat		

* zum Vergleich

II Anwendungstechnische Prüfungen

A) Verbundfolien

5

Herstellung der Verbundfolien und Bestimmung der Schälfestigkeit

Die Dispersionen der Emulsionspolymerivate wurden mit einer Trockenschichtdicke von 2-3 g/m² auf verschiedene auf 50°C

10 erwärmte Folien (Polyethylenterephthalat: PETP; Polyamid: PA; Polypropylen (corona-vorbehandelt): PP, Aluminium: Alu) gerakelt, und nach 20 Sekunden mit einer Polyethylenfolie, corona-vor-behandelt (PE) kaschiert. Anschließend wurden die erhaltenen Folienverbunde 1 Tage bei Raumtemperatur und Normalklima gelagert 15 und danach in 15 mm breite Streifen zerschnitten. Diese Streifen wurden dann bei 23°C im Winkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min abgezogen. Es wurde die Schälfestigkeit in N bei den 15 mm breiten Streifen bestimmt. Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

20

Tabelle 3: Schälfestigkeiten in N/15 mm

Polymerisat	PETP/PE	PA/PE	PP/BE	Alu/PE	PETP/Alu	metall. PETP/PE*
1	3,1	2,4	2,3	3,3	3,5	
25	2,8	2,5	2,2	3,2	3,3	3,3
3	2,7	3,0	2,8	4,5	4,0	3,2
4	3,8	3,7	3,0	4,5	5,1	3,1
5	3,1	3,0	2,4	4,7	4,0	2,9
30	2,3	3,2	2,4	3,0	3,4	2,5
6	2,8	3,0	2,7	3,7	3,7	2,3
7	2,9	3,0	2,5	3,8	3,3	3,0
8	3,2	3,2	2,3	3,8	3,0	2,7
35	2,5	2,6	2,0	3,7	2,2	1,4
9	2,9	3,3	2,7	3,8	3,6	3,1
10	0,5	0,6	0,7	1,3	1,3	0,6
11	2,2	2,5	2,1	3,1	3,8	1,8

* mit Metall bedampfte PETP-Folie

40

Bestimmung der Sofortfestigkeit

Als Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist auch eine hohe Sofortfestigkeit der hergestellten Verbunde zu sehen. Diese hohe 45 Sofortfestigkeit (Schälfestigkeit, gemessen unmittelbar nach der Herstellung des Verbundes) bietet den Vorteil, daß der Folienverbund rasch weiterverarbeitet werden kann. Diese Weiterver-

14

arbeitung kann die Herstellung eines Tripelverbundes ausgehend vom Zweifachverbund sein oder die weitere Konfektionierung des Verbundes (Schneiden, Stanzen, Falten, Siegeln). Als Vergleichsbeispiel ist ein 2K-System angeführt, wobei es sich um eine 5 Acrylpolymerdispersion (Acronal® DS 3480) handelt, welche einen Isocyanatvernetzer enthält.

Sofortfestigkeit

10	Polymerisat	PETP/PE	PA/PE	PP/PE	ALU/PE	PETP/ALU
	3	1,5	2,0	2,0	3,0	2,4
	Acronal DS 3480 X	0,2	0,4	0,3	1,4	0,7

15 B) Glanzfolien

Herstellung von Polymerisatdispersionen 14 und 15

Polymerisat 14

20

Vorlage:

	312,0 g Wasser	
0,05 %	5,0 g Styrolsaat	10,0 %ig

25 Zulauf 1:

	449,5 g Wasser	
0,20 %	13,3 g Steinapol NLS	15,0 %ig
0,40 %	8,0 g Lumiten IRA	50,0 %ig
0,65 %	14,4 g Dowfax 2A1	45,0 %ig
30 0,10 %	4,0 g NaOH	25,0 %ig
3,00 %	30,0 g Acrylsäure	100,0 %ig
56,00 %	560,0 g n-Butylacrylat	100,0 %ig
5,00 %	50,0 g Styrol	100,0 %ig
8,00 %	80,0 g Methylmethacrylat	100,0 %ig
35 28,00 %	280,0 g 2-Ethylhexylacrylat	100,0 %ig

Zulauf 2:

0,30 %	3,0 g Natriumperoxodisulfat	100,0 %ig
	39,9 g Wasser	

40

Fahrweise: Vorlage auf 85°C aufheizen

Bei 85°C Zuläufe gleichzeitig starten

Zulaufzeit: Zulauf 1 in 3 h

Zulauf 2: 20 % in 10 min, Rest in 2 h 50 min

45

Nach Zulauf-Ende 0,5 h bei 85°C Innentemp. auspolym.
mit NaOH auf pH = 7-8 stellen

15

Polymerisat 15

Vorlage:

		312,0 g Wasser	
5	0,05 %	5,0 g Styrolsaat	10,0 %ig

Zulauf 1:

		451,6 g Wasser	
	0,20 %	13,3 g Steinapol NLS	15,0 %ig
10	0,40 %	8,0 g Lumiten IRA	50,0 %ig
	0,65 %	14,4 g Dowfax 2A1	45,0 %ig
	3,00 %	30,0 g Acrylsäure	100,0 %ig
	56,00 %	560,0 g n-Butylacrylat	100,0 %ig
	5,00 %	50,0 g Styrol	100,0 %ig
15	8,00 %	80,0 g Methylmethacrylat	100,0 %ig
	28,00 %	280,0 g 2-Ethylhexylacrylat	100,0 %ig

Zulauf 2:

	0,30 %	3,0 g Natriumperoxodisulfat	100,0 %ig
20		39,9 g Wasser	

Fahrweise: Vorlage auf 85°C aufheizen

Bei 85°C Zuläufe gleichzeitig starten

Zulaufzeit: Zulauf 1 in 3 h

25		Zulauf 2: 20 % in 10 min, Rest in 2 h 50 min
		Nach Zulauf-Ende 0,5 h bei 85°C Innentemp. auspolym.
		mit NaOH auf pH = 7-8 stellen

Glanzfolienkaschierung mit Karton und Polypropylen (Corona-vor-
30 behandelt)

Die vorbehandelte Seite der Polypropylenfolie wurde mit Klebstoff
beschichtet. Nach dem Trocknen mit Kaltluft wurde der Karton
aufgelegt und mit einer Laborkaschierrolle angerollt. Die zuge-
35 schnittenen Kaschierungen wurden in der Rollenpresse gepreßt.

Die Haftung wurde durch Abziehen der Folie vom Karton im Winkel
von ca. 180 Grad geprüft.

40	Auswertung:	1 = Vollflächiger Papier- oder Farbausriß
		2 = Teilweiser Papier- oder Farbausriß
		3 = Gute Haftung mit Adhäsionsbruch Karton oder
		Folie (AK, AF)
		4 = Schwache Haftung mit AK oder AF
45		5 = Keine Haftung auf Karton oder Folie

16

Zur Bestimmung der Nutstandfestigkeit wurden die kaschierten Proben 24 Stunden nach der obigen Herstellung genutzt.

Beurteilung der Nutzung:

5

1 = Nut ist vollständig in Ordnung
 2 = Nut ist nur an vereinzelten Stellen leicht geöffnet
 3 = Nut ist an einzelnen Stellen deutlich geöffnet
 10 4 = Nut ist vollständig offen

Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

15

Polymerisiert	Haftung			Nutzung		
	nach 1 Tag	nach 1 Woche	nach 6 Wochen	nach 1 Tag	nach 1 Woche	nach 6 Wochen
14	3	2-3	2-3	1	1	1
20	15	2	2	2	1	1

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Polymerisat aufgebaut aus

5

5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens einem C₂-C₄-Alkylacrylat und mindestens einem C₆ bis C₁₂ Alkylacrylat (Monomere a),

10

5 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, welche, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten Gruppe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Monomere b)

15

0 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens einer Säure- oder Säureanhydridgruppe (Monomere c) und

20

0 bis 60 Gew.-% weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere d),

wobei die Gewichtsangaben auf das Polymerisat bezogen sind.

25 2.

Polymerisat gemäß Anspruch 1, wobei Monomere a) aus 10 bis 90 Gew.-% C₂-C₄-Alkylacrylaten und 90 bis 10 Gew.-% C₆-C₁₂ Alkylacrylaten bestehen

3. Polymerisat gemäß Anspruch 1 oder 2, aufgebaut aus

30

65 bis 95 Gew.-% Monomere a)
5 bis 25 Gew.-% Monomere b)
0 bis 10 Gew.-% Monomere c)
0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

35

4. Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, aufgebaut aus

40

65 bis 92,5 Gew.-% Monomere a)
5 bis 25 Gew.-% Monomere b)
2,5 bis 10 Gew.-% Monomere c)
0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

45

18

5. Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, welches durch Emulsionspolymerisation der Monomeren in Gegenwart von 0,05 bis 0,8 Gew.-Teilen eines Reglers, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, hergestellt wird.

5

6. Verwendung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder der wäßrigen Dispersionen dieser Polymerisate als Klebstoffe

10 7. Verwendung der Polymerisate bzw. ihrer wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 6 als Klebstoffe zur Herstellung von Laminaten

8. Laminate, erhältlich durch Verwendung der Polymerisate bzw. ihrer wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 6

15

9. Verfahren zur Herstellung von verklebten Verbunden bzw. Laminaten dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion eines Polymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf mindestens eine der zu verklebenden Substratoberflächen aufgetragen wird und die Substrate nach Entfernung des Wassers miteinander verklebt werden.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No
PCT/EP 97/06424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08F220/12 C09J133/08 B32B27/30 // (C08F220/12, 220:18,
 220:14)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08F C09J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 97 11996 A (AVERY DENNISON CORP) 3 April 1997 see examples 16-24, 74, 77-7 ---	1-6
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 2, 14 July 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 18943k, XP002061177 see abstract & JP 09 087 597 A (OJI PAPER KK) ---	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

2 April 1998

20/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No
PCT/EP 97/06424

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 12, 24 March 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 158253q, XP002061178 see abstract & JP 08 325 307 A (MITSUI TOATSU CHEM.) ----	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 16, 14 October 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198091w, XP002061179 see abstract & JP 08 157 799 A (SHOWA HIGHPOLYMER) ----	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 4, 22 January 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 31138j, XP002061180 see abstract & JP 07 238 201 A (TOA GOSEI KK) ----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Jnl Application No

PCT/EP 97/06424

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9711996 A	03-04-97	AU 7200296 A	17-04-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06424

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F220/12 C09J133/08 B32B27/30 // (C08F220/12, 220:18,
220:14)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F C09J B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 97 11996 A (AVERY DENNISON CORP) 3. April 1997 siehe Beispiele 16-24, 74, 77-7 ---	1-6
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 2, 14. Juli 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 18943k, XP002061177 siehe Zusammenfassung & JP 09 087 597 A (OJI PAPER KK) ---	1-6 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

2. April 1998

20/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06424

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 12, 24.März 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 158253q, XP002061178 siehe Zusammenfassung & JP 08 325 307 A (MITSUI TOATSU CHEM.)	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 16, 14.Oktober 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198091w, XP002061179 siehe Zusammenfassung & JP 08 157 799 A (SHOWA HIGHPOLYMER)	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 4, 22.Januar 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 31138j, XP002061180 siehe Zusammenfassung & JP 07 238 201 A (TOA GOSEI KK)	1-6
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06424

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9711996 A	03-04-97	AU 7200296 A	17-04-97